

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-302976
(P2001-302976A)

(43)公開日 平成13年10月31日(2001.10.31)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード*(参考)
C 0 9 D 183/06		C 0 9 D 183/06	4 D 0 7 5
B 0 5 D 7/24	3 0 2	B 0 5 D 7/24	3 0 2 Y 4 F 0 0 6
C 0 8 J 7/04	C F D	C 0 8 J 7/04	C F D Z 4 J 0 3 8
// C 0 8 L 69:00		C 0 8 L 69:00	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 10 頁)

(21)出願番号	特願2000-122165(P2000-122165)	(71)出願人	000005832 松下電工株式会社 大阪府門真市大字門真1048番地
(22)出願日	平成12年4月24日(2000.4.24)	(72)発明者	館林 徹 大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内
		(72)発明者	山本 健之 大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内
		(74)代理人	100111556 弁理士 安藤 淳二 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 コーティング膜の形成方法

(57)【要約】

【課題】 低温で製膜が可能な低汚染性の膜であって、製膜当初から水の接触角が40度以下と共に、温水に曝すなどの過酷な条件下でも、耐水性に優れるコーティング膜の形成方法を提供する。

【解決手段】 (A)、(B)、(C)成分を含有し、(B)成分が、(A)成分と(C)成分の重合物からなるシリコーンレジンに対し、その重量比(B/A+C)が固形分換算で0.6~2.0の範囲、(C)成分が、(A)成分と(B)成分と(C)成分の合計重量に対し、その重量比(C/A+B+C)が固形分換算で0.01~0.5の範囲で含有する樹脂組成物を、基材に塗装し、温度を20℃以上200℃以下の範囲で硬化して膜を形成する。(A)成分は一般式Si(OR)で表される4官能アルコキシシラン又はその部分加水分解物、(B)成分は無機フィラー、(C)成分は一般式R'(CH₃)₂Si(OR')₂で表される3官能または2官能アルコキシシランである。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記 (A)、(B)、(C) 成分を構成材料とし、(B) 成分が、(A) 成分と (C) 成分の重合物からなるシリコンレジンに対し、その重量比 (B/A+C) が固形分換算で 0.6~2.0 の範囲で含有し、(C) 成分が、(A) 成分と (B) 成分と (C) 成分の合計重量に対し、その重量比 (C/A+B+C) が固形分換算で 0.01~0.5 の範囲で含有するコーテ*

(C) 成分：一般式 $R^1(CH_2)_mSi(OR^2)_3$ 。 (2)

(式中 R^1 は $CH_2OCHCH_2O(CH_2)_n$ 、 R^2 は同一又は異種の炭素数 1~8 のアルキル基を示し、 m は 0 又は 1 を示す) で表される 3 官能または 2 官能アルコキシシラン。

【請求項 2】 上記 (B) 成分である無機フィラーがシリカであることを特徴とする請求項 1 記載のコーティング膜の形成方法。

【請求項 3】 上記 (B) 成分である無機フィラーが光半導体であることを特徴とする請求項 1 記載のコーティング膜の形成方法。

【請求項 4】 上記 (B) 成分である無機フィラーは、その平均一次粒子径が 5~100 nm であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 3 いずれか記載のコーティング膜の形成方法。

【請求項 5】 上記フィラーが水、あるいは水と親水性有機溶媒との混合溶液に分散されたゾル状フィラーであり、このゾル状フィラーは、上記 (A) 成分と (C) 成分と共に混合し、この混合物を重合反応させることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 4 いずれか記載のコーティング膜の形成方法。

【請求項 6】 上記基材が、プラスチック基材であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 5 いずれか記載のコーティング膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、シリコンレジン及び無機フィラーを含有するコーティング用樹脂組成物を基材に塗装し、200℃以下の低温で硬化して低汚染性を有する膜を形成するコーティング膜の形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】シリコンレジン主成分とする無機塗料中にフィラーを含有してなる樹脂組成物を基材の表面に塗布し、硬化させることにより、シリコンレジン硬化体中にフィラーを含む塗膜を形成する方法が知られている。

【0003】上記樹脂組成物として、シリコンレジンに光半導体を含有したものが知られている。光半導体を有するコーティング膜の表面に紫外線が照射されると、上記コーティング膜は、光半導体の光触媒作用で水をはじめ有機物等を分解し、除去することにより、コーティ

* イング用樹脂組成物を、基材に塗装し、温度を 20℃以上 200℃以下の範囲で硬化して膜を形成するコーティング膜の形成方法。

(A) 成分：一般式 $Si(OR)_4$ (1)

(式中 R は同一又は異種の 1 価の炭化水素基を示す) で表される 4 官能アルコキシシラン又はその部分加水分解物、

(B) 成分：無機フィラー、

ング膜の表面に対する水の接触角を低下し、水に濡れ易くなるという親水性が向上する効果を得るものである。この親水性が向上する効果から、付着した汚れが雨水によって流れる防汚効果が期待されている。

【0004】一方、上記樹脂組成物として、シリコンレジンにシリカ等からなる無機フィラーを含有したものが知られている。上記シリコンレジンには、1~4 官能のものがあるが、1~3 官能のシリコンレジンを用いると、得られるコーティング膜の防汚性、表面硬度および耐摩耗性の機能は低下するため、表面が汚れたり、表面を磨いたりする際に傷が付き易いものであった。そこで、コーティング膜の表面硬度の向上を目的として、本発明者は、先に、シリコンレジン主成分とする無機塗料中にフィラーを含有してなる塗料において、シリコンレジン 90 重量%以上を 4 官能シリコンレジンからなるものを提案している (特願平 10-292537 号等)。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】上記光半導体を有するコーティング膜は、紫外線が照射されてから光触媒作用が発揮されるまでにある程度の時間がかかるため、製膜後、光触媒作用の効果が発揮されるまでの時間は親水性が得られない。また、紫外線の当たらない屋内等ではなかなか親水性にならないため、使用しにくかった。また、防汚性を発揮するコーティング膜は、コーティング膜の表面に対する水の接触角が 40 度以下であれば、有機物の汚れに対しては効果を発現するものである。そのため、製膜当初から水の接触角が 40 度以下となる防汚性を有するコーティング膜を形成できる方法が望まれている。

【0006】一方、4 官能シリコンレジンのみや 90 重量%以上を 4 官能シリコンレジンとした無機塗料で塗布したコーティング膜は、過酷な条件下、例えば、温水に長時間曝す等の耐水性試験では、表面硬度が必ずしも十分とはいえず、コーティング膜の強度が低下する恐れがある。

【0007】さらに、コーティング膜を塗布する基材としても、各種基材が利用されている。例えば、ポリカーボネート樹脂等のプラスチック基材の場合、親水性を発揮するコーティング膜を形成する際に 300℃などの高温で焼成する製造条件を採用することができない。ま

た、コーティング膜を形成する際に高温加熱するとなると、塗布現場に使用可能な設備や環境を整えることが必要になってくる。そのため、広範囲な基材や塗布現場に採用できるものとして、コーティング膜の形成に際して、例えば200℃以下の低温の加熱で製膜が可能なのが求められている。

【0008】本発明は上記の事情に鑑みてなされたもので、その目的とするところは、低温で製膜が可能な低汚染性を有する膜であって、製膜当初から水の接触角が40度以下であると共に、温水に曝すなどの過酷な条件下に置かれても、耐水性に優れたコーティング膜の形成方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】請求項1記載のコーティング膜の形成方法は、下記(A)、(B)、(C)成分*

(C)成分：一般式 $R^1(CH_2)_mSi(OR^2)_3$ 、

(式中 R^1 は $CH_2OCHCH_2O(CH_2)_3$ 、 R^2 は同一又は異種の炭素数1~8のアルキル基を示し、 m は0又は1を示す)で表される3官能または2官能アルコキシシラン。

【0010】本発明者は、上記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、4官能アルコキシシラン又はその部分加水分解物と特定の割合で無機フィラーを配合した組成物に、上記アルコキシシランのうち、特定の構造式を有するアルコキシシランを併用し、それらを特定の配合割合で配合したコーティング用樹脂組成物を用いて塗布すると、製膜当初から水の接触角が40度以下であると共に、耐水性、特に温水に長時間曝す等過酷な条件下での耐水性に優れていることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

【0011】これにより、(C)成分は反応型のOR基を有しているため、(A)成分と反応して塗膜中に固定化されることになるため、耐水性の機能が付加される。

(A)成分、及び(B)成分は、表面硬度及び耐摩耗性を発揮すると共に、(C)成分が特定の R^1 を有し、それらを特定の配合割合で配合すると、200℃以下の低温の加熱で製膜当初から親水性を発揮すると共に、耐水性を付与することができるものである。

【0012】なお、本発明でいう、低汚染性を有する膜とは、膜の表面に0.2ccの蒸留水を滴下した後に、拡大カメラで観察し、水の接触角が40度以下のものをいう。また、加熱温度と製膜に要する時間の関係は加熱温度を高くすると製膜に要する時間を短くすることができる。ここで言う、低温の加熱で製膜が可能とは、膜厚が0.2~0.3μmとなるように塗装して温度を20℃で製膜した際にコーティング膜が24時間以内に形成できることをいうものである。また、膜厚が0.2~0.3μmとなるように塗装して温度を120℃で製膜した際にコーティング膜が2~3時間で形成できることをいうものである。

*を構成材料とし、(B)成分が、(A)成分と(C)成分の重合物からなるシリコンレジンに対し、その重量比 $(B/A+C)$ が固形分換算で0.6~2.0の範囲で含有し、(C)成分が、(A)成分と(B)成分と(C)成分の合計重量に対し、その重量比 $(C/A+B+C)$ が固形分換算で0.01~0.5の範囲で含有するコーティング用樹脂組成物を、基材に塗装し、温度を20℃以上200℃以下の範囲で硬化して膜を形成する。

(A)成分：一般式 $Si(OR)^4$ 、 (1)

(式中Rは同一又は異種の1価の炭化水素基を示す)で表される4官能アルコキシシラン又はその部分加水分解物、

(B)成分：無機フィラー、

(2)

【0013】請求項2記載のコーティング膜の形成方法は、請求項1記載のコーティング膜の形成方法において、上記(B)成分である無機フィラーがシリカであることを特徴とする。上記によって、コーティング用樹脂組成物の上記4官能アルコキシシランの部分加水分解生成物への分散性を良好とするものである。

【0014】請求項3記載のコーティング膜の形成方法は、請求項1記載のコーティング膜の形成方法において、上記(B)成分である無機フィラーが光半導体であることを特徴とする。これにより、コーティング膜に光触媒作用が付与されるため、紫外線が照射される環境下において、製膜からある程度の時間が経過すると光触媒作用による親水性が発揮されるので、長期間にわたり親水性を発揮するコーティング膜を形成することができるものである。

【0015】請求項4記載のコーティング膜の形成方法は、請求項1乃至請求項3いずれか記載のコーティング膜の形成方法において、上記(B)成分である無機フィラーは、その平均一次粒子径が5~100nmであることを特徴とする。上記によって、形成したコーティング膜の平滑性、透明性を確保すると共に、温水に曝すなどの過酷な条件下に置かれても、十分な耐水性を発揮し、コーティング膜表面の傷付きや摩耗による表面からのフィラーの欠落が発生しにくいコーティング膜を得ることができるものである。

【0016】請求項5記載のコーティング膜の形成方法は、請求項1乃至請求項4いずれか記載のコーティング膜の形成方法において、上記フィラーが水、あるいは水と親水性有機溶媒との混合溶液に分散されたゾル状フィラーであり、このゾル状フィラーは、上記(A)成分と(C)成分と共に混合し、この混合物を重合反応させることを特徴とする。上記によって、ゾル状フィラーが樹脂と馴染み良く、造膜性に優れて製造工程の簡略化ができるものである。

【0017】請求項6記載のコーティング膜の形成方法は、請求項1乃至請求項5いずれか記載のコーティング膜の形成方法において、上記基材が、プラスチック基材であることを特徴とする。上記によって、高温では基材自体が耐え難い、プラスチック基材の上に、製膜当初から水の接触角が40度以下であるので低汚染性を発揮すると共に、温水に曝すなどの過酷な条件下に置かれても、耐水性に優れるコーティング膜を得ることができるものである。

【0018】

【発明の実施の形態】本発明のコーティング膜の形成方法で用いられるコーティング用樹脂組成物は、(A)成分として、上記一般式(1)で表される4官能アルコキシシラン又はその部分加水分解物を必須の構成材料とする。上記(A)成分は、バインダー樹脂および造膜成分として用いられるものである。

【0019】上記4官能アルコキシシランは、上記一般式(1)で表される。この一般式(1)中のRは、同一又は異種の1価の炭化水素基を示し、なかでも、入手の容易さ、塗料の調製しやすさ等の点から、炭素数1~8の1価の炭化水素基が適する。この1価の炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等のアルキル基が挙げられる。上記アルキル基のうち、炭素数3以上のものについては、n-プロピル基、n-ブチル基のように直鎖状のものであってもよいし、イソプロピル基、イソブチル基、t-ブチル基等のように分岐を有するものであってもよい。

【0020】上記4官能アルコキシシランの具体例としては、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラn-プロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラt-ブトキシシラン等のテトラアルコキシシランが挙げられる。

【0021】上記4官能アルコキシシランは、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。(A)成分は、4官能アルコキシシランのポリマーでも、4官能アルコキシシランに硬化剤としての水及び酸性触媒を添加して、部分加水分解を行わせたものでもよい。

【0022】上記4官能アルコキシシランの部分加水分解をする際に用いられる水の量は、特に限定はされない。また、上記4官能アルコキシシランの部分加水分解の際に用いられる酸性触媒は、特に限定はされないが、例えば、酢酸、クロロ酢酸、クエン酸、安息香酸、ジメチルマロン酸、蟻酸、プロピオン酸、グルタル酸、グリコール酸、マレイン酸、マロン酸、トルエンスルホン酸、シュウ酸などの有機酸、塩酸、硝酸、ハロゲン化シラン等の無機酸、酸性コロイダルシリカ、酸性チタンゾル等の酸性ゾル状フィラー等が挙げられ、これらを1種又は2種以上使用することができる。また、上記部分加水分解の際、必要に応じて、例えば、40~1

00℃に加温してもよい。また、上記部分加水分解する際、溶媒で希釈を行なってもよい。この溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール等の低級脂肪族アルコール類、エチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル等のエチレングリコール誘導体等の親水性有機溶媒が挙げられ、また、これら親水性有機溶媒と併用して、トルエン、キシレン、ヘキサン、ヘプタン酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトオキシム等が使用できる。上記4官能アルコキシシランの部分加水分解する場合、部分加水分解生成物は、ポリスチレン換算重量平均分子量(Mw)で500~3000の範囲に調製することが好ましい。上記重量平均分子量が500未満の場合は、コーティング膜が十分な耐摩耗性を保つことが難しく、また、上記重量平均分子量が3000を超える場合は、ゲル化し易く、コーティング用樹脂組成物の貯蔵安定性が低下する恐れがある。

【0023】上記コーティング用樹脂組成物は、(B)成分として、無機フィラーを必須の構成材料とする。上記無機フィラーとしては、例えば、シリカ、光半導体があり、上記4官能アルコキシシランの部分加水分解生成物への分散性の点から、特に好ましい。フィラーは、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0024】上記シリカは、粉体でも、コロイダルシリカでもよく、このコロイダルシリカは、水分散性あるいはアルコール等の非水系である有機溶媒分散性のものでもよい。コロイダルシリカは、固形分が20~50重量%であり、この値からシリカ量を決定できる。また、水分散性コロイダルシリカを使用する場合、水を上記加水分解の水成分として利用できる。また、有機溶媒分散性のシリカゾルにおいて、この有機溶媒の種類は、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール等の低級脂肪族アルコール類；エチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル等のエチレングリコール誘導体；ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等のジエチレングリコールの誘導体；およびアセトンアルコール等を挙げることができる。これらからなる1種もしくは2種以上のものを使用することができる。また、上記有機溶媒と併用して、トルエン、キシレン、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトオキシム等も用いることができる。

【0025】上記光半導体は、塗膜に光触媒性能を付与するために用いられる。上記光半導体を含有すると、紫外線が照射される環境下において、製膜からある程度の時間が経過すると形成されたコーティング膜に光触媒作用による親水性が付与されるので、長期間にわたり親水

性を発揮することができるので好ましい。光半導体としては、例えば、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫、酸化ジルコニウム等の金属酸化物、チタン酸ストロンチウム等が挙げられる。なかでも、酸化チタンが、光触媒性能、入手の容易性の点で好ましく、結晶性がアナターゼ型酸化チタンは、光触媒性能が高く短時間で発現する点で好ましい。光半導体は、1種のみでも、2種以上を併合して用いてもよい。

【0026】上記光半導体は、励起波長（例えば400nm）の光（紫外線）が照射されると、活性酸素を発生することは（光触媒性）公知である。活性酸素は、有機物を酸化、分解させることができるため、その特性を利用して、塗装品に付着したカーボン系汚れ成分を分解する自己清浄効果、アミン化合物やアルデヒド化合物に代表される悪臭成分を分解する消臭効果、大腸菌や黄色ブドウ球菌に代表される菌成分の発生を防ぐ抗菌効果、防カビ効果等を得ることができる。また、光半導体を含むコーティング膜に紫外線が当たると、光半導体がその光触媒作用で水を水酸化ラジカル化し、この水酸化ラジカルが、コーティング膜に付着した、水をはじく有機物等の汚れを分解除去することにより、水に対するコーティング膜の親水性（濡れ性）がさらに向上する。このため、光半導体を含むコーティング膜は、屋外の部材においては、付着した汚れが雨水によって流れる防汚効果を長期間維持する効果がある。

【0027】本発明のコーティング用樹脂組成物に使用可能なフィラーは、粉末、微粒子粉末、溶液分散ゾル粒子ら、コーティング用樹脂組成物中に分散可能なものであれば、いかなる形態のものでも構わない。なかでも、上記フィラーが水、あるいは水と親水性有機溶媒との混合溶液に分散されたゾル状フィラーであり、このゾル状フィラーは、上記（A）成分と（C）成分と共に混合し、この混合物を重合反応させることが好ましい。フィラーがゾル状であると、樹脂と馴染み良く、造膜性に優れて製造工程の簡略化ができる。また、フィラーが、pH7以下のゾル状であれば、硬化がより短時間で進み、使用する上で利便性に優れる。

【0028】フィラーをコーティング用樹脂組成物中に分散させるための分散媒としては、フィラーを均一に分散させることのできるものであれば特に限定されず、水系、非水系のいずれの溶媒を用いることができる。

【0029】フィラーの分散媒として使用可能な水系溶剤としては、例えば、水の単独の他、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール等の低級脂肪族アルコール類、エチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル等のエチレングリコール誘導体など各種親水性有機溶媒、これらの混合溶剤が用いられる。上記フィラーを分散媒中に分散させる方法としては、例えば、ホモジナイザ、ディスペー、ペイントシェイカー、ビーズミル等を用いることが

できる。

【0030】上記フィラーとしては、形成したコーティング膜の平滑性、透明性を確保すると共に、温水中に曝すなどの過酷な条件下に置かれても、十分な耐水性を発揮し、コーティング膜表面の傷付きや摩耗による表面からのフィラーの欠落が発生しにくいコーティング膜を得るために、平均1次粒子径5～100nmのものが好ましい。より好ましくは、フィラーの平均1次粒子径が10～50nmであり、特に基材がガラス基材のような高水準の透明性や耐摩耗性が求められる基材に塗布する場合に好ましい。上記平均1次粒子径が小さいと耐摩耗性が低下する傾向にあるためフィラーの機能が低下する恐れがあり、平均1次粒子径が大きいと基材表面の平滑性、光沢性、塗膜の透明性が低下する傾向がある。

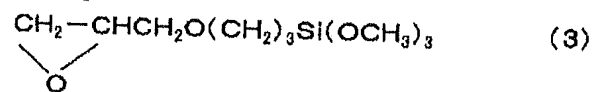
【0031】上記コーティング用樹脂組成物は、下述する膜を形成する加熱条件が低温であるので、（B）成分の配合量が、上記（A）成分と下記に示す（C）成分の重合物からなるシリコンレジンに対し、（B）成分の重量比（B/A+C）が固形分換算で、0.6～2.0の範囲である。（B）成分の重量比（B/A+C）が、0.6未満であると、製膜当初からの水の接触角が40度以下のコーティング膜が得難く、また、上記（B）成分の重量比が、2.0を超えると、コーティング膜の耐水性、特に温水中に長時間曝す等過酷な条件下での耐水性が低下する恐れがある。

【0032】上記コーティング用樹脂組成物は、（C）成分として、上記一般式（2）で表される3官能または2官能アルコキシシランを必須の構成材料とする。一般式（2）中のR²は、（1）中のRと同じであっても、異なってもよく、炭素数1～8のアルキル基である。また、mは0又は1を示し、m=0は3官能アルコキシシランであり、m=1は2官能アルコキシシランである。一般式（2）中のR¹はCH₂OCHCH₂O（CH₂）₃である。

【0033】上記R¹が、CH₂OCHCH₂O（CH₂）₃のものとしては、例えば、下記構造式（3）で表されるγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、下記構造式（4）で表されるγ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、下記構造式（5）で表されるγ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン等が挙げられる。

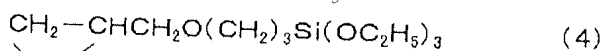
【0034】

【化1】



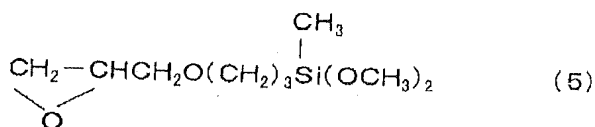
【0035】

【化2】



【0036】

【化3】



【0037】上記(C)成分は、下述する膜を形成する加熱条件が低温であるので、固形分換算で、(A)成分と(B)成分と(C)成分の合計重量に対し、その重量比(C/A+B+C)が0.01~0.5の範囲である。上記(C)成分の範囲が0.01未満であると、耐水性、特に温水に長時間曝す等過酷な条件下での耐水性が低下する恐れがあり、また、上記(C)成分の範囲が0.5を超えると、製膜当初からの水の接触角が40度以下のコーティング膜が得難いものである。

【0038】上記コーティング用樹脂組成物は、(C)成分を含有しすることで低温で乾燥が可能で、形成されたコーティング膜は、製膜初期から、水の接触角が低下して、表面が水に濡れ易くなるという親水性を発現するものである。

【0039】また、上記コーティング用樹脂組成物は、必要に応じて硬化触媒を含有してもよく、この硬化触媒としては、製膜時間を短縮する点から、酸性触媒が好ましい。上記酸性触媒としては、例えば、酢酸、クロロ酢酸、クエン酸、安息香酸、ジメチルマロン酸、蟻酸、プロピオン酸、グルタル酸、グリコール酸、マレイン酸、マロン酸、トルエンスルホン酸、シュウ酸などの有機酸、塩酸、硝酸、ハロゲン化シラン等の無機酸、酸性コロイダルシリカ、酸性チタンゾル等の酸性ゾル状フィラー等が挙げられ、これらを1種又は2種以上使用することができる。

【0040】上記コーティング膜の形成方法は、上記コーティング用樹脂組成物を、基材に塗装し、温度を20℃以上200℃以下の範囲で硬化して膜を形成する。

【0041】上記基材は、無機、有機を問わず、各種基材を用いることができ、例えば、プラスチック基材等の有機質基材；金属基材；ガラス基材、無機質硬化体の無機質建材、セラミック等の無機質基材が挙げられる。特に、本発明のコーティング膜の形成方法は、200℃以下の低温で硬化して膜を形成できるので、高温では基材自体が耐え難い、プラスチック基材に有効である。上記温度範囲は20℃以上200℃以下であるが、基材の種類と膜の特性から、下限温度は好ましくは60℃以上、より好ましくは80℃以上であり、上限温度は好ましくは150℃以下、より好ましくは120℃以下である。

【0042】上記プラスチック基材としては、特に限定

はされないが、例えば、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、ABS樹脂、塩化ビニル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂等の熱硬化性もしくは熱可塑性プラスチック及びこれらのプラスチックをガラス繊維、ナイロン繊維、カーボン繊維等の繊維で強化した繊維強化プラスチック(FRP)等が挙げられる。

【0043】上記ガラス基材としては、特に限定はされないが、例えば、ナトリウムガラス、パイレックス(登録商標)ガラス、石英ガラス、無アルカリガラス等が挙げられる。上記金属基材としては、例えば、アルミニウム、アルミニウム合金、鉄、鋼、ブリキ等が挙げられる。上記セラミック基材としては、例えば、アルミナ、ジルコニア、炭化ケイ素、窒化ケイ素等が挙げられる。

【0044】上記コーティング用樹脂組成物を基材に塗装する方法は、例えば、刷毛塗り、スプレーコート、浸漬(ディッピング、ディピコートともいう)、ロールコート、フローコート、カーテンコート、ナイフコート、スピンコート、バーコート等の各種塗装方法を選択できる。

【0045】上記コーティング用樹脂組成物で形成されるコーティング膜の厚みは、クラックや剥離発生しないためには、例えば、0.1~0.5μm程度であればよい。

【0046】また、上記コーティング膜は、各基材との密着性を高くするために、必要に応じて、基材の表面に予めプライマー層を形成させておいてもよい。プライマー層としては、例えば、アクリル樹脂、アルキド樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、アクリルシリコン樹脂、塩化ゴム樹脂、シリコン樹脂、フェノール樹脂及びメラミン樹脂等を含有するプライマー組成物が挙げられる。プライマー層の厚みは、特に限定はされないが、0.1~50μmが好ましく、0.5~10μmがより好ましい。この厚みが薄すぎると密着が得られず、厚すぎると乾燥時に発泡等の恐れがある。

【0047】上記コーティング膜の形成方法は、200℃以下の低温で乾燥が可能なるものであって、製膜当初から水の接触角が40度以下であるので低汚染性を発揮すると共に、温水に曝すなどの過酷な条件下に置かれても、耐水性に優れるコーティング膜を得ることができるものである。

【0048】

【実施例】本発明の効果を確認するために、評価用の塗装品を作製し、評価試験を行った。実施例及び比較例中、特に断りらない限り、部は重量部を表し、%は重量%を表す。また、4官能アルコキシシランの部分加水分解生成物の分子量は、GPS(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)により、測定機種として東ソー

(株)のHLC8020を用いて、標準ポリスチレン検量線を作成し、その換算値として測定した。シリカのフィラーの一次粒子径はTEM(透過型電子顕微鏡)で測

定した。

【0049】以下で、各例のコーティング用樹脂組成物を調製し、その後、これらコーティング用樹脂組成物を用いて塗布し、コーティング膜を形成し、その性能を評価した。

【0050】（実施例1）テトラエトキシシラン208部をメタノール356部で希釈し、さらに水18部および0.1N塩酸18部を混合し、ディスパーを用いて攪拌した。得られた液を60℃恒温槽中で2時間加熱して、重量平均分子量（Mw）を950に調製することにより、4官能アルコキシシランの部分加水分解生成物である（A）成分を得た。

【0051】次に、この（A）成分に、（C）成分としてγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを9.81部（縮合化合物換算で固形分の重量比C/A+B+Cが0.05）、（B）成分として平均一次粒子径10～20nmのシリカメタノールゾル（商品名：MA-S T、日産化学工業株式会社製）をフィラー/全シリコーンレジン（縮合化合物換算）の重量比が固形分換算で1.0の割合で配合し、40℃で1時間重合反応させた後に、全固形分が5%となるようメタノールで希釈し、コーティング用樹脂組成物を得た。

【0052】このコーティング用樹脂組成物をガラス基材の表面にスピンコーター塗装機で塗装した後に120℃で30分加熱して、コーティング膜を形成し、評価用の塗装品を得た。なお、このコーティング膜の厚みは、0.2～0.3μmであった。

【0053】（実施例2）実施例1において、（C）成分のγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを79.8部（縮合化合物換算で固形分の重量比C/A+B+Cが0.3）とした以外は実施例1と同様にしてコーティング膜を形成した塗装品を得た。

【0054】（実施例3）実施例1において、（C）成分のγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを20.7部（縮合化合物換算で固形分の重量比C/A+B+Cが0.1）、（B）成分の平均一次粒子径10～20nmのシリカメタノールゾルをフィラー/全シリコーンレジン（縮合化合物換算）の重量比が固形分換算で0.67の割合で配合した以外は、実施例1と同様にしてコーティング膜を形成した塗装品を得た。

【0055】（実施例4）実施例3において、（B）成分の粒径10～20nmのシリカメタノールゾルをフィラー/全シリコーンレジン（縮合化合物換算）の重量比が固形分換算で1.85の割合で配合した以外は、実施例3と同様にしてコーティング膜を形成した塗装品を得た。

【0056】（実施例5）実施例1において、ガラス基材に代わりポリカーボネートのプラスチック基材に塗装した以外は、実施例1と同様にしてコーティング膜を形成した塗装品を得た。

【0057】（実施例6）実施例5において、（C）成分のγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを79.8部（縮合化合物換算で固形分の重量比C/A+B+Cが0.3）とした以外は実施例5と同様にしてコーティング膜を形成した塗装品を得た。

【0058】（実施例7）実施例5において、（C）成分のγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを20.7部（縮合化合物換算で固形分の重量比C/A+B+Cが0.1）、（B）成分の平均一次粒子径10～20nmのシリカメタノールゾルをフィラー/全シリコーンレジン（縮合化合物換算）の重量比が固形分換算で0.67の割合で配合した以外は、実施例5と同様にしてコーティング膜を形成した塗装品を得た。

【0059】（実施例8）実施例7において、（B）成分の粒径10～20nmのシリカメタノールゾルをフィラー/全シリコーンレジン（縮合化合物換算）の重量比が固形分換算で1.85の割合で配合した以外は、実施例7と同様にしてコーティング膜を形成した塗装品を得た。

【0060】（実施例9）実施例7において、（B）成分の粒径10～20nmのシリカメタノールゾルをフィラー/全シリコーンレジン（縮合化合物換算）の重量比が固形分換算で1.0の割合で配合したこと、及び、塗装した後に80℃で60分加熱したこと以外は、実施例7と同様にしてコーティング膜を形成した塗装品を得た。

【0061】（実施例10）実施例1において、（C）成分としてγ-グリシドキシプロピルトリエトキシシランを20.7部（縮合化合物換算で固形分の重量比C/A+B+Cが0.1）とした以外は実施例1と同様にしてコーティング膜を形成した塗装品を得た。

【0062】（実施例11）実施例10において、（B）成分として平均一次粒子径70～100nmのシリカメタノールゾル（商品名：ST-ZL、日産化学工業株式会社製）をフィラー/全シリコーンレジン（縮合化合物換算）の重量比が固形分換算で1.0の割合で配合した以外は実施例10と同様にしてコーティング膜を形成した塗装品を得た。

【0063】（実施例12）実施例10において、（B）成分として平均一次粒子径20nmの光半導体フィラー酸化チタン水ゾル（固形分25%）をフィラー/全シリコーンレジン（縮合化合物換算）の重量比が固形分換算で1.0の割合で配合した以外は、実施例10と同様にしてコーティング膜を形成した塗装品を得た。

【0064】（実施例13）実施例10において、（C）成分のγ-グリシドキシプロピルトリエトキシシランを46.6部（縮合化合物換算で固形分の重量比C/A+B+Cが0.2）とし、（B）成分として平均一次粒子径20nmの光半導体フィラー酸化チタン水ゾル（固形分25%）と平均一次粒子径10～20nmのシ

リカメタノールゾル（商品名：MA-ST、日産化学工業株式会社製）を固形分換算で1/1の割合で混合したものを、フィラー／全シリコンレジン（縮合化合物換算）の重量比が固形分換算で1.0の割合で配合した以外は、実施例10と同様にしてコーティング膜を形成した塗装品を得た。

【0065】（実施例14）実施例10において、ガラス基材に代わりポリカーボネイトのプラスチック基材に塗装した以外は、実施例10と同様にしてコーティング膜を形成した塗装品を得た。

【0066】（実施例15）実施例10において、塗装した後に200℃で10分加熱した以外は、実施例10と同様にしてコーティング膜を形成した塗装品を得た。

【0067】（実施例16）実施例10において、塗装した後に60℃で80分加熱した以外は、実施例10と同様にしてコーティング膜を形成した塗装品を得た。

【0068】（実施例17）実施例14において、（C）成分としてγ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシランを20.7部（縮合化合物換算で固形分の重量比C/A+B+Cが0.1）、とした以外は実施例14と同様にしてコーティング膜を形成した塗装品を得た。

【0069】（実施例18）実施例9において、塗装した後に20℃の雰囲気中で24時間放置した以外は、実施例9と同様にしてコーティング膜を形成した塗装品を得た。

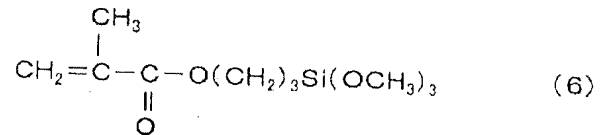
【0070】（比較例1）（C）成分を含まないコーティング用樹脂組成物を作製した。（C）成分を含まない以外は実施例1と同様にして、コーティング膜を形成した塗装品を得た。

【0071】（比較例2）実施例1において、（C）成分のγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを227.8部（縮合化合物換算で固形分の重量比C/A+B+Cが0.55）、（B）成分の平均一次粒子径10～20nmのシリカメタノールゾルをフィラー／全シリコンレジン（縮合化合物換算）の重量比が固形分換算で0.67の割合で配合した以外は実施例1と同様にしてコーティング膜を形成した塗装品を得た。

【0072】（比較例3）実施例1において、（C）成分に代わり、アルコキシシランに下記構造式（6）で表されるγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランを20.7部（縮合化合物換算で固形分の重量比C/A+B+Cが0.1）配合した以外は実施例1と同様にしてコーティング膜を形成した塗装品を得た。

【0073】

【化4】



【0074】（比較例4）実施例1において、（C）成分のγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを20.7部（縮合化合物換算で固形分の重量比C/A+B+Cが0.1）、（B）成分の平均一次粒子径10～20nmのシリカメタノールゾルをフィラー／全シリコンレジン（縮合化合物換算）の重量比が固形分換算で0.4の割合で配合した以外は実施例1と同様にしてコーティング膜を形成した塗装品を得た。

【0075】（比較例5）実施例1において、（C）成分のγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを20.7部（縮合化合物換算で固形分の重量比C/A+B+Cが0.1）、（B）成分の平均一次粒子径10～20nmのシリカメタノールゾルをフィラー／全シリコンレジン（縮合化合物換算）の重量比が固形分換算で3.0の割合で配合した以外は実施例1と同様にしてコーティング膜を形成した塗装品を得た。

【0076】（比較例6）比較例1において、ガラス基材に代わりポリカーボネイトのプラスチック基材に塗装した以外は、比較例1と同様にしてコーティング膜を形成した塗装品を得た。

【0077】（比較例7）比較例2において、ガラス基材に代わりポリカーボネイトのプラスチック基材に塗装した以外は、比較例2と同様にしてコーティング膜を形成した塗装品を得た。

【0078】（比較例8）比較例4において、ガラス基材に代わりポリカーボネイトのプラスチック基材に塗装した以外は、比較例4と同様にしてコーティング膜を形成した塗装品を得た。

【0079】（比較例9）比較例5において、ガラス基材に代わりポリカーボネイトのプラスチック基材に塗装した以外は、比較例5と同様にしてコーティング膜を形成した塗装品を得た。

【0080】（塗膜の性能評価）

（温水試験）60℃のイオン交換水（0.2μs/cm以下）中に2時間浸漬した後、自然乾燥のため1時間放置する。その後、綿布で塗膜表面を4～5回擦り、塗膜表面を光学顕微鏡で観察した。表面に傷等ないものは○、傷が1cm²当たり数本のものは△、傷が多発し剥離したものは×で評価した。

【0081】（製膜初期の水の接触角）実施例1～17、比較例1～9は、製膜後に塗装品を2時間20～25℃の室内に放置して放冷した後に、実施例18は製膜後直ちに測定した。膜の表面に0.2ccの蒸留水を滴下した後に、拡大カメラで観察することにより行った。

【0082】

【表 1】

15

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
樹脂	(ア)	(ア)	(ア)	(ア)	(ア)	(ア)	(ア)	(ア)	(ア)	(イ)	(イ)	(イ)	(イ)	(イ)	(イ)	(イ)	(ウ)	(ア)
(C)成分の種類 ※																		
C/A+B+C固形分換算重量比	0.05	0.3	0.1	0.1	0.05	0.3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
(C)成分比較用 ※	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
フイラーの種類	シリカ1	シリカ1	シリカ1	シリカ1	シリカ1	シリカ1	シリカ1	シリカ1	シリカ1	シリカ1	シリカ2	TiO ₂	シリカ1/TiO ₂	シリカ1	シリカ1	シリカ1	シリカ1	シリカ1
フイラー/シリコンジシ重量比(固形分換算)	1	1	0.67	1.85	1	1	0.67	1.85	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
基 材	ガラス	ガラス	ガラス	ガラス	ポリカ	ポリカ	ポリカ	ポリカ	ポリカ	ガラス	ガラス	ガラス	ガラス	ガラス	ガラス	ガラス	ポリカ	ポリカ
加熱温度(°C)	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	20
温水試験(耐水性)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
製膜初期の水の接触角(°)	21	34	28	23	28	38	34	29	30	20	24	16	21	27	13	25	31	34

【0083】(結果)製膜条件及びその評価結果を表1に示す。実施例はいずれも製膜初期から水の接触角が40度以下と良好であった。また、実施例はいずれも、耐水性が比較例に比べ良好であった。また、(C)成分以外

(9)

特開2001-302976

16

比較例	1	2	3	4	5	6	7	8	9
樹脂	—	(ア)	—	(ア)	(ア)	—	(ア)	(ア)	(ア)
(C)成分の種類 ※									
C/A+B+C固形分換算重量比	—	0.55	0.1	0.1	0.1	—	0.55	0.1	0.1
(C)成分比較用 ※	—	—	(エ)	—	—	—	—	—	—
フイラーの種類	シリカ1	シリカ1	シリカ1	シリカ1	シリカ1	シリカ1	シリカ1	シリカ1	シリカ1
フイラー/シリコンジシ重量比(固形分換算)	1	0.67	1	0.4	3	1	0.67	0.4	3
基 材	ガラス	ガラス	ガラス	ガラス	ガラス	ポリカ	ポリカ	ポリカ	ポリカ
加熱温度(°C)	120	120	120	120	120	120	120	120	120
温水試験(耐水性)	×	○	○	○	×	×	○	○	×
製膜初期の水の接触角(°)	10	52	49	81	19	12	60	85	21

※ (ア): γ-グランドキシロルトリメチルシリラン
 (イ): γ-グランドキシロルトリメチルシリラン
 (ウ): γ-グランドキシロルトリメチルシリラン
 (エ): γ-グランドキシロルトリメチルシリラン
 (シリカ1) 平均一次粒子径 10~20nm
 (シリカ2) 平均一次粒子径 70~100nm

のアルコキシシランを用いた比較例3は、製膜初期の水の接触角が大きかった。

【0084】

【発明の効果】請求項1~6記載のコーティング膜の形

成方法は、200℃以下の低温で乾燥が可能なものであって、製膜当初から水の接触角が40度以下であるので低汚染性を発揮すると共に、温水に曝すなどの過酷な条*

* 件下に置かれても、耐水性に優れるコーティング膜を得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 柴田 圭史

大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内

(72)発明者 田丸 博

大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内

※ (72)発明者 辻本 光

大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内

10

Fターム(参考) 4D075 BB26Z CA34 EB42

4F006 AA36 AB39 BA11 DA04

4J038 DL051 GA07 HA186 HA216

HA246 HA446 JA19 JA20

JA26 KA06 KA12 KA20 LA03

MA07 MA08 MA10 NA04 NA05

PA19 PC03 PC08

※

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-302976

(43)Date of publication of application : 31.10.2001

(51)Int.Cl.

C09D183/06
B05D 7/24
C08J 7/04
// C08L 69:00

(21)Application number : 2000-122165

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC WORKS
LTD

(22)Date of filing : 24.04.2000

(72)Inventor : TATEBAYASHI TORU
YAMAKI TAKEYUKI
SHIBATA KEIJI
TAMARU HIROSHI
TSUJIMOTO HIKARI

(54) METHOD FOR FORMING COATING FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for forming a low-staining film which can be formed at a low temperature, has a contact angle with water of 40 degree or less from just after the film formation and further exhibits excellent water resistance even under severe conditions such as exposure to hot water or the like.

SOLUTION: A resin composition comprising components (A), (B) and (C), the weight ratio $[B/(A+C)]$ of the component B to a silicone resin comprising a polymer of the components (A) and (C) falling within the range of 0.6-2.0 in terms of solids content and the weight ratio $[C/(A+B+C)]$ of the component C to the total weight of the components (A), (B) and (C) falling within the range of 0.01-0.5 in terms of solids content, is applied on a substrate and hardened at a temperature of not lower than 20° C and not higher than 200° C to form a film. The component (A) is a tetrafunctional alkoxysilane represented by the general formula: $Si(OR)_4$ or its partial hydrolyzate. The component (B) is an inorganic filler. The component (C) is a trifunctional or bifunctional alkoxysilane represented by the general formula: $R_1(CH_3)_mSi(OR)_2$ 3-m.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]As opposed to silicone resin which makes a component following (A), (B), and (C) ingredient, and the (B) ingredient becomes from polymer of the (A) ingredient and the (C)

ingredient, The weight ratio (B/A+C) contains in 0.6–2.0 by solid content conversion, (C) An ingredient receives total weight of the (A) ingredient, the (B) ingredient, and the (C) ingredient, A formation method of a coating film which paints to a substrate a resin composition for coating which the weight ratio (C/A+B+C) contains in 0.01–0.5 by solid content conversion, hardens temperature in [not less than 20 **] 200 ** or less, and forms a film.

(A) An ingredient : general formula $\text{Si}(\text{OR})_4$ (1)

4 organic-functions alkoxy silane expressed with (same or univalent hydrocarbon group of a different kind is shown in the inside R of a formula) or its partial hydrolysate, a (B) ingredient:(C) ingredient: General formula $\text{R}^1(\text{CH}_2)_m\text{Si}(\text{OR}^2)_{3-m}$ (2) [an inorganic filler and]

Three organic functions expressed with (an alkyl group of the carbon numbers 1–8 that $\text{CH}_2\text{OCHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3$ and R^2 of R^1 in a formula are the same or of a different kind is shown, and m shows 0 or 1), or 2 organic-functions alkoxy silane.

[Claim 2]A formation method of the coating film according to claim 1, wherein an inorganic filler which is the above-mentioned (B) ingredient is silica.

[Claim 3]A formation method of the coating film according to claim 1, wherein an inorganic filler which is the above-mentioned (B) ingredient is an optical semiconductor.

[Claim 4]claim 1 to which an inorganic filler which is the above-mentioned (B) ingredient is characterized by the first [an average of] particle diameter being 5–100 nm thru/or claim 3 -- either -- a formation method of a coating film of a statement.

[Claim 5]The above-mentioned filler is a sol-like filler distributed by mixed solution of water or water, and a hydrophilic organic solvent, and this sol-like filler, claim 1 mixing with the above-mentioned (A) ingredient and the (C) ingredient, and carrying out the polymerization reaction of this mixture thru/or claim 4 -- either -- a formation method of a coating film of a statement.

[Claim 6]claim 1, wherein the above-mentioned substrate is a plastics base material thru/or claim 5 -- either -- a formation method of a coating film of a statement.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention paints the resin composition for coating containing silicone resin and an inorganic filler to a substrate, and relates to the formation method of the coating film which forms the film which hardens at low temperature 200 ** or less, and has low pollution nature.

[0002]

[Description of the Prior Art]The method of forming the coat containing a filler into a silicone range cured body is known by applying the resin composition containing a filler on the surface of a substrate, and stiffening it in the inorganic coating material which uses a silicone range as the main ingredients.

[0003]As the above-mentioned resin composition, what contained the optical semiconductor in silicone resin is known. When ultraviolet rays are irradiated by the surface of the coating film which has an optical semiconductor, the above-mentioned coating film, By disassembling and removing the organic matter etc. which crawl water by the photocatalyst effect of an optical semiconductor, the angle of contact of the water to the surface of a coating film is fallen, and the effect that the hydrophilic nature of becoming easy to get wet in water improves is acquired. The antifouling effect into which adhering dirt flows with storm sewage from the effect that this hydrophilic nature improves is expected.

[0004]What, on the other hand, contained the inorganic filler which becomes silicone resin from silica etc. as the above-mentioned resin composition is known. Although there is a thing of one to 4 organic functions in the above-mentioned silicone resin, since the antifouling property, the surface hardness, and the wear-resistant function of the coating film obtained will fall if silicone resin of one to 3 organic functions is used, when the surface becomes dirty or the surface is polished, a crack is attached easily. Then, for the purpose of improvement in the surface hardness of a coating film this invention person, In the paint which contains a filler previously in the inorganic coating material which uses silicone resin as the main ingredients, what consists of 4 organic-functions silicone resin in 90% of the weight or more of silicone resin is proposed (Japanese Patent Application No. No. 292537 [ten to] etc.).

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]Since the coating film which has the above-mentioned optical semiconductor requires a certain amount of time after ultraviolet rays are irradiated before a photocatalyst effect is demonstrated, hydrophilic nature is not acquired after film production at time until the effect of a photocatalyst effect is demonstrated. Since it did not become hydrophilic nature easily, it was hard to use it indoor [where ultraviolet rays do not hit]. The coating film which demonstrates antifouling property will reveal an effect to the dirt of an organic matter, if the angle of contact of the water to the surface of a coating film is 40 degrees or less. Therefore, the method of forming the coating film which has the antifouling property to which the angle of contact of water will be 40 degrees or less from the time of film production is desired.

[0006]It cannot say that the waterproof examination of putting under a severe condition (for example, warm water) for a long time of the coating film which, on the other hand, applied 4 organic-functions silicone resin and 90 % of the weight or more with the inorganic coating material made into 4 organic-functions silicone resin is not necessarily enough as surface hardness, but there is a possibility that the intensity of a coating film may fall.

[0007]The various substrate is used also as a substrate which applies a coating film. For example, in the case of plastics base materials, such as polycarbonate resin, when forming the coating film which demonstrates hydrophilic nature, the manufacturing conditions calcinated at elevated temperatures, such as 300 **, cannot be adopted. If heating at high temperature is carried out when forming a coating film, it is necessary for the spreading spot to improve usable equipment and environment. Therefore, what can produce a film is called for with heating of low temperature 200 ** or less when forming a coating film as a thing employable as a wide range substrate or the spreading spot.

[0008]The place which this invention was made in light of the above-mentioned circumstances, and is made into the purpose, It is a film which has the low pollution nature which can produce a film at low temperature, and from the time of film production, the angle of contact of water is 40 degrees or less, and even if placed under a severe condition, such as putting to warm water, it is in providing the formation method of the coating film which is excellent in a water resisting property.

[0009]

[Means for Solving the Problem]A formation method of the coating film according to claim 1, As opposed to silicone resin which makes a component following (A), (B), and (C) ingredient, and the (B) ingredient becomes from polymer of the (A) ingredient and the (C) ingredient, The weight ratio (B/A+C) contains in 0.6-2.0 by solid content conversion, (C) To total weight of the (A) ingredient, the (B) ingredient, and the (C) ingredient, an ingredient paints to a substrate a resin

composition for coating which the weight ratio (C/A+B+C) contains in 0.01–0.5 by solid content conversion, hardens temperature in [not less than 20 **] 200 ** or less, and forms a film.

(A) Ingredient : general formula $\text{Si}(\text{OR})_4$ (1)

4 organic-functions alkoxy silane expressed with (same or univalent hydrocarbon group of a different kind is shown in the inside R of a formula) or its partial hydrolysate, a (B) ingredient: (C) ingredient: General formula $\text{R}^1(\text{CH}_3)_m \text{Si}(\text{OR}^2)_{3-m}$ (2) [an inorganic filler and]

Three organic functions expressed with (an alkyl group of the carbon numbers 1–8 that $\text{CH}_2\text{OCHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3$ and R^2 of R^1 in a formula are the same or of a different kind is shown, and m shows 0 or 1), or 2 organic-functions alkoxy silane.

[0010] As a result of repeating research wholeheartedly to achieve the above objects, this invention person to a constituent which blended an inorganic filler with 4 organic-functions alkoxy silane or its partial hydrolysate at a specific rate. If it applies using a resin composition for coating which used together alkoxy silane which has a specific structural formula among the above-mentioned alkoxy silane, and blended them by a specific blending ratio, from the time of film production, an angle of contact of water will be 40 degrees or less, and. It finds out a water resisting property and excelling in a water resisting property under a severe condition, such as putting especially to warm water for a long time, and comes to complete this invention.

[0011] Thereby, since the (C) ingredient has OR group of a reaction type, and it will react to the (A) ingredient and will be fixed in a coat, a waterproof function is added. (A) An ingredient and the (B) ingredient will demonstrate hydrophilic nature from the time of film production with heating of low temperature 200 ** or less, if surface hardness and abrasion resistance are demonstrated, and the (C) ingredient has specific R^1 and blends them by a specific blending ratio, and they can give a water resisting property.

[0012] After a film which has the low pollution nature as used in the field of this invention trickles 0.2 cc of distilled water on the surface of a film, it observes with an expansion camera and an angle of contact of water says a thing of 40 degrees or less. Cooking temperature and the relation of time which film production takes can shorten time which film production takes, if cooking temperature is made high. With low-temperature heating said here, that film production is possible means that a coating film can form within 24 hours, when it paints so that thickness may be set to 0.2–0.3 micrometer, and temperature is produced at 20 **. When it paints so that thickness may be set to 0.2–0.3 micrometer, and temperature is produced at 120 **, it says that a coating film can form in 2 to 3 hours.

[0013] A formation method of the coating film according to claim 2 is characterized by an inorganic filler which is the above-mentioned (B) ingredient being silica in a formation method of the coating film according to claim 1. By the above, dispersibility to partial hydrolysis output of the above-mentioned 4 organic-functions alkoxy silane of a resin composition for coating is made good.

[0014] A formation method of the coating film according to claim 3 is characterized by an inorganic filler which is the above-mentioned (B) ingredient being an optical semiconductor in a formation method of the coating film according to claim 1. Since a photocatalyst effect is given to a coating film and hydrophilic nature by a photocatalyst effect will be demonstrated by this if a certain amount of time passes since film production under environment where ultraviolet rays are irradiated, a coating film which demonstrates hydrophilic nature over a long period of time can be formed.

[0015] a formation method of the coating film according to claim 4 -- claim 1 thru/or a claim -- in a formation method of a coating film of a statement, an inorganic filler which is the above-mentioned (B) ingredient is characterized by the first [an average of] particle diameter being 5–100 nm 3 either. By the above, secure the smooth nature of a formed coating film, and transparency, and. Even if placed under a severe condition, such as putting to warm water, sufficient water resisting property can be demonstrated and a coating film which lack of a filler from the surface by a crack on the surface of a coating film and wear does not generate easily can be obtained.

[0016]A formation method of the coating film according to claim 5, claim 1 thru/or a claim -- in a formation method of a coating film of a statement 4 either, The above-mentioned filler is a sol-like filler distributed by mixed solution of water or water, and a hydrophilic organic solvent, this sol-like filler is mixed with the above-mentioned (A) ingredient and the (C) ingredient, and the polymerization reaction of this mixture is carried out. By the above, a sol-like filler is easy to get used with resin, it excels in film formability, and simplification of a manufacturing process can be performed.

[0017]a formation method of the coating film according to claim 6 -- claim 1 thru/or a claim -- in a formation method of a coating film of a statement, the above-mentioned substrate is characterized by being a plastics base material 5 either. At an elevated temperature, on a plastics base material with the intolerable substrate itself, since an angle of contact of water is 40 degrees or less, low pollution nature is demonstrated, and even if placed under a severe condition, such as putting to warm water, by the above, by it, a coating film which is excellent in a water resisting property can be obtained from the time of film production.

[0018]

[Embodiment of the Invention]The resin composition for coating used with the formation method of the coating film of this invention makes an indispensable component 4 organic-functions alkoxy silane expressed with the above-mentioned general formula (1), or its partial hydrolysate as a (A) ingredient. The above-mentioned (A) ingredient is used as binder resin and a film formation ingredient.

[0019]The above-mentioned 4 organic-functions alkoxy silane is expressed with the above-mentioned general formula (1). R in this general formula (1) shows the same or univalent hydrocarbon group of a different kind, and the univalent hydrocarbon group of the carbon numbers 1-8 is suitable from points, such as an ease of acquisition, and the ease of preparing of a paint, especially. As this univalent hydrocarbon group, alkyl groups, such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group, a butyl group, a pentyl group, a hexyl group, a heptyl group, and an octyl group, are mentioned, for example. Among the above-mentioned alkyl groups, about a with a carbon numbers of three or more thing, it may be a thing of straight chain shape like n-propyl group and n-butyl group, and may have branching like an isopropyl group, an isobutyl group, and t-butyl group.

[0020]As an example of the above-mentioned 4 organic-functions alkoxy silane, tetra alkoxy silane, such as a tetramethoxy silane, a tetraethoxy silane, tetra n-propoxy silane, tetra isopropoxy silane, and tetra t-butoxy silane, is mentioned, for example.

[0021]Only one sort may be used for the above-mentioned 4 organic-functions alkoxy silane, and it may use two or more sorts together. (A) Polymer of 4 organic-functions alkoxy silane also added the water and the acid catalyst as a hardening agent to 4 organic-functions alkoxy silane, and could make partial hydrolysis, as for an ingredient, perform.

[0022]As for the quantity of the water used when carrying out partial hydrolysis of the above-mentioned 4 organic-functions alkoxy silane, limitation in particular is not carried out. The acid catalyst used when the above-mentioned 4 organic-functions alkoxy silane carries out partial hydrolysis, Although limitation in particular is not carried out, for example Acetic acid, chloroacetic acid, citrate, benzoic acid, Dimethylmalonic acid, formic acid, propionic acid, a glutaric acid, glycolic acid, inorganic acid, such as organic acid, such as maleic acid, malonic acid, toluenesulfonic acid, and oxalic acid, chloride, nitric acid, and halogenation Silang, acid colloidal silica, and acid titanium -- acid sol-like fillers, such as sol, etc. are mentioned -- these -- one sort -- or two or more sorts can be used. When [above-mentioned] carrying out partial hydrolysis, it may warm at 40-100 ** if needed. When [above-mentioned] carrying out partial hydrolysis, it may dilute with a solvent. As this solvent, for example Methanol, ethanol, isopropanol, Lower aliphatic alcohol, such as n-butanol and isobutanol, ethylene glycol, Hydrophilic organic solvents, such as ethylene glycol derivatives, such as ethylene glycol monobutyl ether, are mentioned, and it uses together with these hydrophilic organic solvents, Toluene, xylene, hexane, heptane ethyl acetate, butyl acetate, methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, methylethyl ketoxime, etc. can be used. As for partial hydrolysis output, when the above-mentioned 4 organic-functions alkoxy silane carries out partial hydrolysis, it is

preferred to prepare in the range of 500–3000 with a polystyrene equivalent weight average molecular weight (Mw). It is difficult for a coating film to maintain sufficient abrasion resistance, when the above-mentioned weight average molecular weight is less than 500, and when the above-mentioned weight average molecular weight exceeds 3000, it is easy to gel and there is a possibility that the storage stability of the resin composition for coating may fall.

[0023]The above-mentioned resin composition for coating makes an inorganic filler an indispensable component as a (B) ingredient. As the above-mentioned inorganic filler, silica and an optical semiconductor are mentioned, for example. Solvent resistance, acid resistance of silica, etc. are good, and are especially preferred from a point of the dispersibility to the partial hydrolysis output of the above-mentioned 4 organic-functions alkoxysilane. Only one sort may be used for a filler and it may use two or more sorts together.

[0024]A granular material or colloidal silica may be sufficient as the above-mentioned silica, and the thing of the organic solvent dispersibility which is non-drainage systems, such as water dispersibility or alcohol, may be sufficient as this colloidal silica. Solid content is 20 to 50 % of the weight, and colloidal silica can determine the amount of silica from this value. When using water dispersibility colloidal silica, it can use as a water component of the above-mentioned hydrolysis of water. the silica of organic solvent dispersibility -- the kind of this organic solvent in sol, Lower aliphatic alcohol, such as methanol, ethanol, isopropanol, n-butanol, and isobutanol; Ethylene glycol, Ethylene glycol derivatives, such as ethylene glycol monobutyl ether and acetic acid ethylene glycol monoethyl ether; A diethylene glycol, Derivative [of diethylene glycols, such as diethylene-glycol monobutyl ether,],; acetone alcohol, etc. can be mentioned, and one sort or two sorts or more of things which consist of these can be used. It can use together with the above-mentioned organic solvent, and toluene, xylene, ethyl acetate, butyl acetate, methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, methylethyl ketoxime, etc. can be used.

[0025]The above-mentioned optical semiconductor is used in order to give photocatalyst performance to a coat. Since the hydrophilic nature by a photocatalyst effect is given to the coating film formed under the environment where ultraviolet rays will be irradiated if the above-mentioned optical semiconductor is contained when a certain amount of time had passed since film production, and hydrophilic nature can be demonstrated over a long period of time, it is desirable. As an optical semiconductor, metallic oxides, such as titanium oxide, a zinc oxide, tin oxide, and zirconium oxide, strontium titanate, etc. are mentioned, for example. Especially, titanium oxide is preferred in respect of photocatalyst performance and the ease of acquisition, and crystallinity of anatase type titanium oxide is preferred at the point which photocatalyst performance is high and is revealed for a short time. Two or more sorts may be annexed by only one sort, and it may use an optical semiconductor.

[0026]If the light (ultraviolet rays) of excited wavelengths (for example, 400 nm) is irradiated with the above-mentioned optical semiconductor, it is publicly known to generate active oxygen (light catalytic). Since active oxygen can oxidize and can make an organic matter disassemble, the characteristic is used, The self cleaning effect which decomposes the carbon system dirt component adhering to a paint article, the deodorant effect which decomposes the malodorous component represented by an amine compound and the aldehyde compound, the antibacterial effect which prevents generating of the bacillus ingredient represented by Escherichia coli and Staphylococcus aureus, the mildewproofing effect, etc. can be acquired. By carrying out decomposition removal of the dirt in which the optical semiconductor made water hydroxylation radical by that photocatalyst effect, and this hydroxylation radical adhered to the coating film, such as an organic matter which crawls water, if ultraviolet rays are equivalent to the coating film containing an optical semiconductor, The hydrophilic nature (wettability) of the coating film to water improves further. For this reason, the coating film containing an optical semiconductor is effective in maintaining the antifouling effect into which adhering dirt flows with storm sewage for a long period of time in an outdoor member.

[0027]As long as distribution in powder, particle powder, solution distribution sol particles, and the resin composition for coating is possible for a filler usable to the resin composition for coating of this invention, the thing of what kind of gestalt may be sufficient as it. Especially, the above-mentioned filler is a sol-like filler distributed by the mixed solution of water or water, and

a hydrophilic organic solvent, and, as for this sol-like filler, it is preferred to mix with the above-mentioned (A) ingredient and the (C) ingredient, and to carry out the polymerization reaction of this mixture. It is easy to get used with resin that a filler is sol-like, it excels in film formability, and simplification of a manufacturing process can be performed. If a filler has the shape of pH seven or less sol, when hardening uses it more for a short time, progressing, it is excellent in convenience.

[0028]As carrier fluid for distributing a filler in the resin composition for coating, especially if a filler can be distributed uniformly, it will not be limited, but which solvent of a drainage system and a non-drainage system can be used.

[0029]As a drainage system solvent usable as carrier fluid of a filler, Water is independent and also For example, methanol, ethanol, isopropanol, Various hydrophilic organic solvents, such as ethylene glycol derivatives, such as lower aliphatic alcohol, such as n-butanol and isobutanol, ethylene glycol, and ethylene glycol monobutyl ether, and these partially aromatic solvents are used. As a method of distributing the above-mentioned filler in carrier fluid, a homogenizer, DISUPA, a paint shaker, a bead mill, etc. can be used, for example.

[0030]As the above-mentioned filler, secure the smooth nature of the formed coating film, and transparency, and. Even if placed under a severe condition, such as putting to warm water, in order to obtain the coating film which demonstrates sufficient water resisting property and lack of the filler from the surface by the crack on the surface of a coating film and wear does not generate easily, a thing with a primary [an average of] particle diameter of 5-100 nm is preferred. More preferably, the primary [an average of] particle diameter of a filler is 10-50 nm, and when especially a substrate applies to the substrate with which the transparency of a high level like a glass base material and abrasion resistance are called for, it is desirable. Since it is in the tendency for abrasion resistance to fall when the above-mentioned primary [an average of] particle diameter is small, there is a possibility that the function of a filler may fall, and when primary [an average of] particle diameter is large, there is a tendency for the smooth nature of a base material surface, glossiness, and the transparency of a coat to fall.

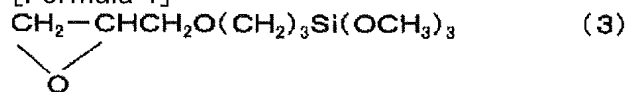
[0031]Since the heating conditions which form the film which lower-** are low temperature, the above-mentioned resin composition for coating, (B) The weight ratio (B/A+C) of the (B) ingredient is solid content conversion to the silicone resin which the loadings of an ingredient become from the polymer of the (C) ingredient shown in the above-mentioned (A) ingredient and the following, and it is the range of 0.6-2.0. (B) If the coating film of 40 degrees or less has an angle of contact of the water from the time of film production difficult to get in the weight ratio (B/A+C) of an ingredient being less than 0.6 and the weight ratio of the above-mentioned (B) ingredient exceeds 2.0, There are the water resisting property of a coating film and a possibility that the water resisting property under a severe condition, such as putting especially to warm water for a long time, may fall.

[0032]The above-mentioned resin composition for coating makes an indispensable component three organic functions expressed with the above-mentioned general formula (2), or 2 organic-functions alkoxy silane as a (C) ingredient. R^2 in a general formula (2) may be the same as R in (1), or may differ, and is the alkyl groups of the carbon numbers 1-8. m shows 0 or 1, m= 0 is 3 organic-functions alkoxy silane, and m= 1 is 2 organic-functions alkoxy silane. R^1 in a general formula (2) is $CH_2OCHCH_2O(CH_2)_3$.

[0033]The above-mentioned R^1 as a thing of $CH_2OCHCH_2O(CH_2)_3$, For example, the gamma-glycidoxypropyltrimetoxysilane expressed with the following structural formula (3), gamma-glycidoxy propyltriethoxysilane expressed with the following structural formula (4), gamma-glycidoxy propyl methyl dimethoxysilane expressed with the following structural formula (5), etc. are mentioned.

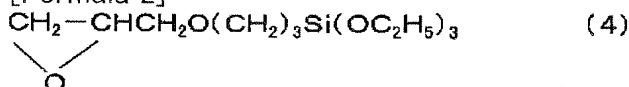
[0034]

[Formula 1]



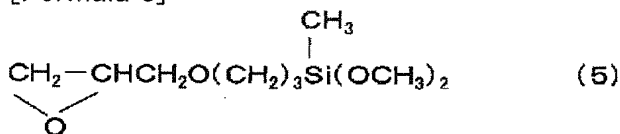
[0035]

[Formula 2]



[0036]

[Formula 3]



[0037] Since the heating conditions which form the film which lower-** are low temperature, the above-mentioned (C) ingredient is solid content conversion, and the ranges of the weight ratio (C/A+B+C) are 0.01-0.5 to the total weight of the (A) ingredient, the (B) ingredient, and the (C) ingredient. When there are a water resisting property and a possibility that the water resisting property under a severe condition, such as putting especially to warm water for a long time, may fall that the range of the above-mentioned (C) ingredient is less than 0.01 and the range of the above-mentioned (C) ingredient exceeds 0.5, the coating film of 40 degrees or less has an angle of contact of the water from the time of film production difficult to get.

[0038] From the early stages of film production, the angle of contact of water falls and the coating film which could dry the above-mentioned resin composition for coating at low temperature by containing and carrying out the (C) ingredient, and was formed reveals the hydrophilic nature that the surface gets wet easily in water.

[0039] The above-mentioned resin composition for coating may contain a curing catalyst if needed, and a point to its acid catalyst which shortens film production time is preferred as this curing catalyst. As the above-mentioned acid catalyst, for example Acetic acid, chloracetic acid, citrate, benzoic acid, Dimethylmalonic acid, formic acid, propionic acid, a glutaric acid, glycolic acid, inorganic acid, such as organic acid, such as maleic acid, malonic acid, toluenesulfonic acid, and oxalic acid, chloride, nitric acid, and halogenation Silang, acid colloidal silica, and acid titanium -- acid sol-like fillers, such as sol, etc. are mentioned -- these -- one sort -- or two or more sorts can be used.

[0040] A formation method of the above-mentioned coating film paints the above-mentioned resin composition for coating to a substrate, hardens temperature in [not less than 20 **] 200 ** or less, and forms a film.

[0041] A various substrate can be used for the above-mentioned substrate regardless of inorganic matter and organicity, for example, inorganic base materials, such as organic substrate; metal base; glass base materials, such as a plastics base material, an inorganic building material of an inorganic cured body, and ceramics, are mentioned. Since especially a formation method of a coating film of this invention is hardened at low temperature 200 ** or less and can form a film, it is effective in an intolerable plastics base material at an elevated temperature. [of the substrate itself] Although the above-mentioned temperature requirement is not less than 20 ** 200 ** or less, a kind of substrate and the membranous characteristic to not less than 60 ** of lower limit temperature is not less than 80 ** more preferably, and 150 ** or less of upper limit temperature is 120 ** or less more preferably.

[0042] As the above-mentioned plastics base material, although limitation in particular is not carried out, for example Polycarbonate resin, Fiber reinforced plastics (FRP) etc. which strengthened the thermosetting of an acrylic resin, ABS plastics, vinyl chloride resin, an epoxy resin, phenol resin, etc. or thermoplastics, and these plastics with textiles, such as glass fiber, a nylon fiber, and carbon fiber, are mentioned.

[0043] As the above-mentioned glass base material, although limitation in particular is not carried out, sodium glass, Pyrex (registered trademark) glass, silica glass, alkali free glass, etc. are mentioned, for example. As the above-mentioned metal base, aluminum, an aluminum alloy, iron,

steel, tin, etc. are mentioned, for example. As the above-mentioned ceramic base material, alumina, zirconia, silicon carbide, silicon nitride, etc. are mentioned, for example.

[0044]The method of painting the above-mentioned resin composition for coating to a substrate can choose various coating methods of brush coating, a spray coat, immersion (it is also called DIPINGU and a DIPI coat), a roll coat, a flow coat, a curtain coat, a knife coat, a spin coat, a bar coat, etc., for example.

[0045]The thickness of a coating film formed with the above-mentioned resin composition for coating should just be about 0.1–0.5 micrometer, for example, in order not to carry out exfoliation generating, a crack and.

[0046]The above-mentioned coating film may make a primer layer form beforehand on the surface of a substrate if needed, in order to make adhesion with each substrate high. As a primer layer, a primer composition containing an acrylic resin, alkyd resin, polyester resin, an epoxy resin, urethane resin, acrylic silicon resin, chlorinated rubber resin, silicon resin, phenol resin, melamine resin, etc. is mentioned, for example. Although limitation in particular is not carried out, as for thickness of a primer layer, 0.1–50 micrometers is preferred, and its 0.5–10 micrometers are more preferred. If this thickness is too thin, adhesion will not be obtained, but when too thick, there is fear, such as foaming, at the time of desiccation.

[0047]A formation method of the above-mentioned coating film can be dried at low temperature 200 ** or less, and since an angle of contact of water is 40 degrees or less, low pollution nature is demonstrated, and even if placed under a severe condition, such as putting to warm water, a coating film which is excellent in a water resisting property can be obtained from the time of film production.

[0048]

[Example]In order to check the effect of this invention, the paint article for evaluation was produced and the evaluation test was done. among an example and a comparative example, as long as there are no notices in particular, a part expresses a weight section and % expresses weight %. By GPS (gel permeation chromatography), using HLC8020 of TOSOH CORP. as a measuring apparatus kind, the molecular weight of the partial hydrolysis output of 4 organic-functions alkoxysilane prepared the standard polystyrene analytical curve, and measured it as the reduced property. The primary particle diameter of the filler of silica was measured by TEM (transmission electron microscope).

[0049]Below, the resin composition for coating of each example is prepared.

Then, it applied using the resin composition for these coating, the coating film was formed, and the performance was evaluated.

[0050](Example 1) 208 copies of tetraethoxysilanes were diluted with 356 copies of methanol, 18 copies of water and 18 copies of 0.1N chlorides were mixed further, and it stirred using DISUPA. The (A) ingredient which is the partial hydrolysis output of 4 organic-functions alkoxysilane was obtained by heating the obtained liquid in a 60 ** thermostat for 2 hours, and preparing weight average molecular weight (Mw) to 950.

[0051]Gamma-glycidoxypolytrimetoxysilane as a (C) ingredient for this (A) ingredient Next, 9.81 copies (weight ratio C/A+B+C of solid content is 0.05 by condensation-compound conversion), (B) as an ingredient — silica methanol with a particle diameter [first / an average of] of 10–20 nm — sol (trade name:) [MA-ST and] After the weight ratio of a filler / all the silicone resin (condensation-compound conversion) blended the Nissan Chemical Industries, Ltd. make at a rate of 1.0 by solid content conversion and carried out the polymerization reaction at 40 ** for 1 hour, it diluted with methanol so that total solids might be 5%, and the resin composition for coating was obtained.

[0052]After painting this resin composition for coating with a spin coater coating machine on the surface of a glass base material, it heated at 120 ** for 30 minutes, and the coating film was formed, and the paint article for evaluation was obtained. The thickness of this coating film was 0.2–0.3 micrometer.

[0053](Example 2) In Example 1, the paint article which formed the coating film like Example 1 was obtained except having made gamma-glycidoxypolytrimetoxysilane of the (C) ingredient

into 79.8 copies (weight ratio C/A+B+C of solid content is 0.3 by condensation-compound conversion).

[0054](Example 3) In Example 1, gamma-glycidoxypolytrimetoxysilane of the (C) ingredient 20.7 copies (weight ratio C/A+B+C of solid content is 0.1 by condensation-compound conversion), (B) silica methanol with a particle diameter [first / an average of] of 10-20 nm of an ingredient -- except that the weight ratio of a filler / all the silicone resin (condensation-compound conversion) blended sol at a rate of 0.67 by solid content conversion, the paint article which formed the coating film like Example 1 was obtained.

[0055](Example 4) in Example 3 -- silica methanol with a particle diameter of 10-20 nm of the (B) ingredient -- except that the weight ratio of a filler / all the silicone resin (condensation-compound conversion) blended sol at a rate of 1.85 by solid content conversion, the paint article which formed the coating film like Example 3 was obtained.

[0056](Example 5) In Example 1, the paint article which formed the coating film like Example 1 was obtained except having painted to the plastics base material of polycarbonate instead of the glass base material.

[0057](Example 6) In Example 5, the paint article which formed the coating film like Example 5 was obtained except having made gamma-glycidoxypolytrimetoxysilane of the (C) ingredient into 79.8 copies (weight ratio C/A+B+C of solid content is 0.3 by condensation-compound conversion).

[0058](Example 7) In Example 5, gamma-glycidoxypolytrimetoxysilane of the (C) ingredient 20.7 copies (weight ratio C/A+B+C of solid content is 0.1 by condensation-compound conversion), (B) silica methanol with a particle diameter [first / an average of] of 10-20 nm of an ingredient -- except that the weight ratio of a filler / all the silicone resin (condensation-compound conversion) blended sol at a rate of 0.67 by solid content conversion, the paint article which formed the coating film like Example 5 was obtained.

[0059](Example 8) in Example 7 -- silica methanol with a particle diameter of 10-20 nm of the (B) ingredient -- except that the weight ratio of a filler / all the silicone resin (condensation-compound conversion) blended sol at a rate of 1.85 by solid content conversion, the paint article which formed the coating film like Example 7 was obtained.

[0060](Example 9) in Example 7 -- silica methanol with a particle diameter of 10-20 nm of the (B) ingredient -- the weight ratio of a filler / all the silicone resin (condensation-compound conversion) blended sol at a rate of 1.0 by solid content conversion. And the paint article which formed the coating film like Example 7 was obtained except having heated at 80 °C for 60 minutes, after painting.

[0061](Example 10) In Example 1, the paint article which formed the coating film like Example 1 was obtained except having made gamma-glycidoxy propyltriethoxysilane into 20.7 copies (weight ratio C/A+B+C of solid content is 0.1 by condensation-compound conversion) as a (C) ingredient.

[0062](Example 11) in Example 10 -- as the (B) ingredient -- silica methanol with a particle diameter [first / an average of] of 70-100 nm -- sol (trade name:) [ST-ZL and] Except that the weight ratio of a filler / all the silicone resin (condensation-compound conversion) blended the Nissan Chemical Industries, Ltd. make at a rate of 1.0 by solid content conversion, the paint article which formed the coating film like Example 10 was obtained.

[0063](Example 12) In Example 10, except that the weight ratio of a filler / all the silicone resin (condensation-compound conversion) blended optical semiconductor filler titanium oxide hydrosol (25% of solid content) with a particle diameter [first / an average of] of 20 nm at a rate of 1.0 by solid content conversion as a (B) ingredient, The paint article which formed the coating film like Example 10 was obtained.

[0064](Example 13) gamma-glycidoxy propyltriethoxysilane of the (C) ingredient is made into 46.6 copies (weight ratio C/A+B+C of solid content is 0.2 by condensation-compound conversion) in Example 10, (B) as an ingredient -- with optical semiconductor filler titanium oxide hydrosol (25% of solid content) with a particle diameter [first / an average of] of 20 nm, and a particle diameter [first / an average of] of 10-20 nm silica methanol -- sol (trade name:) [MA-ST and] Except that the weight ratio of a filler / all the silicone resin (condensation-compound

conversion) blended at a rate of 1.0 what mixed the Nissan Chemical Industries, Ltd. make at 1/1 of a rate by solid content conversion by solid content conversion, the paint article which formed the coating film like Example 10 was obtained.

[0065](Example 14) In Example 10, the paint article which formed the coating film like Example 10 was obtained except having painted to the plastics base material of polycarbonate instead of the glass base material.

[0066](Example 15) In Example 10, the paint article which formed the coating film like Example 10 was obtained except having heated at 200 °C for 10 minutes, after painting.

[0067](Example 16) In Example 10, the paint article which formed the coating film like Example 10 was obtained except having heated at 60 °C for 80 minutes, after painting.

[0068](Example 17) In Example 14, the paint article which formed the coating film like Example 14 was obtained except having made gamma-glycidoxypentyl methyldimethoxysilane into 20.7 copies (weight ratio C/A+B+C of solid content is 0.1 by condensation-compound conversion) as a (C) ingredient.

[0069](Example 18) In Example 9, the paint article which formed the coating film like Example 9 was obtained except having neglected it in 20 °C atmosphere for 24 hours, after painting.

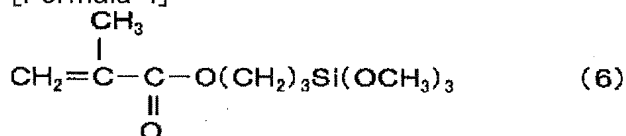
[0070](Comparative example 1) The resin composition for coating which does not contain the (C) ingredient was produced. (C) The paint article in which the coating film was formed was obtained like Example 1 except an ingredient not being included.

[0071](Comparative example 2) In Example 1, gamma-glycidoxypentyltrimethoxysilane of the (C) ingredient 227.8 copies (weight ratio C/A+B+C of solid content is 0.55 by condensation-compound conversion), (B) silica methanol with a particle diameter [first / an average of] of 10-20 nm of an ingredient -- except that the weight ratio of a filler / all the silicone resin (condensation-compound conversion) blended sol at a rate of 0.67 by solid content conversion, the paint article which formed the coating film like Example 1 was obtained.

[0072](Comparative example 3) In Example 1, for the (C) ingredient, instead of, The paint article which formed the coating film like Example 1 was obtained except having carried out 20.7-copy (weight ratio C/A+B+C of solid content is 0.1 by condensation-compound conversion) combination of the gamma-methacryloxypropyl trimethoxy silane expressed with the following structural formula (6) to alkoxysilane.

[0073]

[Formula 4]



[0074](Comparative example 4) In Example 1, gamma-glycidoxypentyltrimethoxysilane of the (C) ingredient 20.7 copies (weight ratio C/A+B+C of solid content is 0.1 by condensation-compound conversion), (B) silica methanol with a particle diameter [first / an average of] of 10-20 nm of an ingredient -- except that the weight ratio of a filler / all the silicone resin (condensation-compound conversion) blended sol at a rate of 0.4 by solid content conversion, the paint article which formed the coating film like Example 1 was obtained.

[0075](Comparative example 5) In Example 1, gamma-glycidoxypentyltrimethoxysilane of the (C) ingredient 20.7 copies (weight ratio C/A+B+C of solid content is 0.1 by condensation-compound conversion), (B) silica methanol with a particle diameter [first / an average of] of 10-20 nm of an ingredient -- except that the weight ratio of a filler / all the silicone resin (condensation-compound conversion) blended sol at a rate of 3.0 by solid content conversion, the paint article which formed the coating film like Example 1 was obtained.

[0076](Comparative example 6) In the comparative example 1, the paint article which formed the coating film like the comparative example 1 was obtained except having painted to the plastics base material of polycarbonate instead of the glass base material.

[0077](Comparative example 7) In the comparative example 2, the paint article which formed the coating film like the comparative example 2 was obtained except having painted to the plastics

base material of polycarbonate instead of the glass base material.

[0078](Comparative example 8) In the comparative example 4, the paint article which formed the coating film like the comparative example 4 was obtained except having painted to the plastics base material of polycarbonate instead of the glass base material.

[0079](Comparative example 9) In the comparative example 5, the paint article which formed the coating film like the comparative example 5 was obtained except having painted to the plastics base material of polycarbonate instead of the glass base material.

[0080](Quality assessment of a coat)

(Warm water examination) After being immersed into 60 °C ion exchange water (0.2 or less second/cm) for 2 hours, it is neglected for 1 hour for natural seasoning. Then, the paint film surface was ground against the cheesecloth 4 to 5 times, and the paint film surface was observed with the optical microscope. O and cracks occurred frequently what is not [crack] in the surface, °C and cracks occurred frequently several things per 1-cm², and x estimated what exfoliated.

[0081](Angle of contact of the water in early stages of film production) Examples 1-17 and the comparative examples 1-9 measured Example 18 after film production, immediately after neglecting the paint article to the 20-25 °C interior of a room for 2 hours and cooling it radiationally after film production. After 0.2 cc of distilled water was dropped on the surface of the film, it carried out by observing with an expansion camera.

[0082]

[Table 1]

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9
樹脂	(C)成分の種類 ※	--	(ア)	--	(ア)	(ア)	--	(ア)	(ア)	(ア)
	G/A+B+C固形分換算重量比	--	0.55	0.1	0.1	0.1	--	0.55	0.1	0.1
	(C)成分比較用 ※	--	--	(エ)	--	--	--	--	--	--
フィラーの種類		シリカ1	シリカ1	シリカ1	シリカ1	シリカ1	シリカ1	シリカ1	シリカ1	シリカ1
フィラー/シリコーン/シリジン重量比(固形分換算)		1	0.67	1	0.4	3	1	0.67	0.4	3
基 材	ガラス	ガラス	ガラス	ガラス	ガラス	ガラス	ポリカ	ポリカ	ポリカ	ポリカ
	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120
加熱温度(°C)		×	×	×	×	×	×	×	×	×
温水試験(耐水性)		×	×	×	×	×	×	×	×	×
親膜初期の水の接触角(°)		10	52	49	81	19	12	60	85	21

file:///C:/Documents and Settings/Yoonishi/My Documents/JPOEn/JP-A-2001-3... 2008/05/09

ingredient had the large angle of contact of the water in early stages of film production.

[0084]

[Effect of the Invention] The formation method of the coating film according to claim 1 to 6, Desiccation is possible at low temperature 200 °C or less, and since the angle of contact of water is 40 degrees or less, low pollution nature is demonstrated, and even if placed under a severe condition, such as putting to warm water, the coating film which is excellent in a water resisting property can be obtained from the time of film production.

[Translation done.]